

aThis Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

B54

1/9/1

DIALOG(R) File 347:JAPIO

(c) 2002 JPO & JAPIO. All rts. reserv.

00971778 **Image available**

PREPARATION OF MACROCYCLIC ETHYLENEDIOATE

PUB. NO.: 57-122078 A]

PUBLISHED: July 29, 1982 (19820729)

INVENTOR(s): HIDA TAKASHI

KITAMURA SATOSHI

KANAZAWA MOTOKI

APPLICANT(s): NISSO YUKA KOGYO KK [401465] (A Japanese Company or Corporation), JP (Japan)

APPL. NO.: 56-007279 [JP 817279]

FILED: January 22, 1981 (19810122)

INTL CLASS: [3] C07D-321/00

JAPIO CLASS: 14.1 (ORGANIC CHEMISTRY -- Organic Compounds); 14.4 (ORGANIC CHEMISTRY -- Medicine)

JOURNAL: Section: C, Section No. 132, Vol. 06, No. 219, Pg. 44, November 02, 1982 (19821102)

ABSTRACT

PURPOSE: To prepare the titled substance useful as a musk perfume, in high purity and yield, by carrying out the thermal depolymerization cyclization of a linear polyester obtained by polycondensation while adding ethylene glycol, etc. used as a component of the polyester to the depolymerization system, thereby preventing the viscosity increase of the residual polymer.

CONSTITUTION: The titled compound is prepared by the thermal depolymerization of a linear polyester obtained by the polycondensation of an aliphatic dicarboxylic acid of formula (1 is 6-14; R is H or lower alkyl) or its ester, e.g. suberic acid, azelaic acid, etc. and ethylene glycol, or the above aliphatic dicarboxylic acid and ethylene oxide. In the above process, ethylene glycol and or an oligoester of the same kind as those used in the depolymerization and having average polymerization degree of 2-20 are added to the depolymerization reaction system at an arbitrary stage of the depolymerization. A known catalyst such as lead nitrate, etc. can be used as the depolymerization catalyst.

⑫ Int. Cl.³
C 07 D 321/00

識別記号

庁内整理番号
6580-4C

⑬ 公開 昭和57年(1982)7月29日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 6 頁)

⑭ 大環状エチレンジオエートの製造法

⑯ 特 願 昭56-7279
 ⑰ 出 願 昭56(1981)1月22日
 ⑱ 発 明 者 飛田俊
 市原市辰巳台東3丁目14番地
 ⑲ 発 明 者 北村悟志

市原市辰巳台東3丁目14番地
 ⑳ 発 明 者 金沢泉樹
 千葉市新宿1丁目3番7号
 ㉑ 出 願 人 日曹油化工業株式会社
 東京都中央区日本橋本町4丁目
 1番地
 ㉒ 代 理 人 弁理士 伊藤晴之 外1名

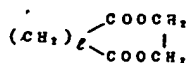
明 細 書

1. 発明の名称

大環状エチレンジオエートの製造法

2. 特許請求の範囲

- (1) 一般式 $\text{ROOC}(\text{CH}_2)_l\text{COOR}$ (式中 l は 6 ~ 14 の正整数であり、R は水素原子又は低級アルキル基のいずれかを示す。) で示される脂肪族ジカルボン酸もしくはそのエステルとエチレングリコール又は脂肪族ジカルボン酸とエチレンオキドを重合させて環状ポリエステルとし、該ポリエステルを熱解重合して一般式



(式中 l は 6 ~ 14 の正整数を示す。) で示される環状エチレンジオエートを製造するに当り、解重合の任意の段階で、解重合反応系内にエチレングリコール又は/及び平均2以上20量体迄に相当する平均分子量を有する解重合に供せられるものと同様のオリゴエステル

を添加することを特徴とする環状エチレンジオエートの製造法。

- (2) 解重合の任意の段階でエチレングリコールを添加する特許請求の範囲第1項記載の製造法。
 (3) 解重合の任意の段階で平均2量体以上20量体迄に相当する平均分子量を有する解重合に供せられるものと同様のオリゴエステルを添加する特許請求の範囲第1項記載の製造法。

3. 詳細な説明

本発明は大環状エチレンジオエートの改良された製造法に関し、さらに詳しくは高純度の環状エチレンジオエートを簡便な方法で高収率で得る工業的に著しく改良された製造法に関する。

エチレンブラスレートに代表される大環状エチレンジオエートは一般にジャコウ様の香気を有し、香料として有用な化合物である。この化合物は周知のように該当する脂肪族ジカルボン酸もしくはその低級アルキルエステルとエ

レングリコール、又は脂肪族ジカルボン酸とエチレンオキシドを反応させて環状ポリエステルとし、しかる後このポリエステルの熱解重合を促進させることにより得られており、この熱解重合反応は通常酸媒の存在下加熱減圧下に行なわれる。

即ち、先行技術に見られる一般的製造法は、ジカルボン酸もしくはその低級アルキルエステルとエチレングリコール、又はジカルボン酸とエチレンオキシドを用い、必要ならばアンチモン化合物で例示できる重縮合触媒の存在下最終的には200～300℃の温度で0.1～20 mmHgの圧力下で重縮合を進めて環状ポリエステルとなし、しかる後環状重合剤を加えて0.1～20 mmHgの圧力下、解重合を進め閉鎖して生成する環状エチレンジオエートを蒸留によつて捕集し、この留分を精留することによつて環状エチレンジオエートを得る方法が知られている。ここで解重合触媒として鉛化合物（特開昭44-26790号）有機スズ化合物（特開昭52-51385号）アルミ

ニウム化合物（特開昭54-115390号）鉛化合物と金属アルコキシドの混合物（特開昭53-84986号）等が提案されているが、これら先行開示された触媒を用いた場合には目的とする解重合反応と併行して反応系内の環状ポリエステルのもろれ及び分子間の架橋反応が起つて残留物の粘度が著しく上昇して操作が非常に困難になつて生産性が著しく悪くなり、その結果収率の低下や、不均一加熱による変化、分解ガスの発生が起り、留出環状エチレンジオエートの匂い、色などの品質を悪くする等の種々の欠点があつた。

これらの解重合に伴い残留物が高粘度化する欠点を解決する方法として、高沸点の不活性溶剤を解重合時に添加するという例（特開昭53-56681号、特開昭55-81875号）が見られるがこの方法において実質的に用いられる溶剤は流動パラフィン、固体パラフィンであり、これらは周知の如く前述の環状ポリエステルの溶解するものではなく高粘度のポリマーが比較的粘

- 3 -

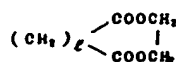
- 4 -

度の媒体に分散せしめる効果のみで、従つて場合によつてはポリマーが凝集して大きな塊になつたり、多量の媒体を使用するため反応器の利用効率が著しく低下したりする。あるいは留出環状エチレンジオエートと溶剤が互いに溶解し合うために分離するための煩雑な操作を必要とする。あるいは、ポリオキシアルキレングリコール及びその誘導体又は高沸点の一価アルコール、一価脂肪族およびこれらの誘導体を存在せしめて解重合する方法（特開昭55-120581号）が提案されているがこの方法においては、添加したポリオキシアルキレングリコールのエーテル結合が分解して種々の分解生成物を生成したり分解ガスが著しく発生して真空度の低下を招いたり環状エチレンジオエートの品質を悪くする。あるいは一価アルコール、一価脂肪族及びその誘導体の匂いが留出環状エチレンジオエートに混入して香料としての香気に悪影響を与えたりする等の欠点があつた。

本発明者らはこれらの問題点を一挙に解決す

るため解重合反応方法について種々検討を加えた結果高粘度化する以前に解重合反応系内にエチレングリコール又は/及び低級脂肪族の解重合に供せられるものと同様のオリゴエステルを添加するという極めて簡単な方法を見出し本発明に到達した。即ち本発明は、一般式

$\text{ROOC}(\text{CH}_2)_n\text{COOR}$ （式中 n は6～14の正整数であり、 R は水素原子又は低級アルキル基のいずれかを示す。）で示される脂肪族ジカルボン酸もしくはそのエステルとエチレングリコール、又は脂肪族ジカルボン酸とエチレンオキシドを重縮合させて、環状ポリエステルとし、該ポリエステルの熱解重合して次の一般式



（式中 n は6～14の正整数を示す。）で示される環状エチレンジオエートを製造するに当り、解重合の任意の段階で、解重合反応系内にエチレングリコール又は/及び環状平均2量体以上20量体迄の平均分子量を有する解重合に供せら

- 5 -

- 6 -

れるものと同様のオリゴエステルを添加することとを特徴とする環状エチレンジオエートの製造方法である。ここで、平均分子量はオリゴエステル製造時の脱水直量もしくは脱低級アルコール直量もしくは脱エチレングリコール直量の測定により、またはオリゴエステルの水酸基価の測定により求めるものをいう。

本発明の方法によれば残留ポリマーの高粘度化を防ぐことができ、従つて不均一加熱による架橋反応、分解ガスの発生、副生副分解物の生成、解重合触媒の活性低下等がなく高収率で高純度の環状エチレンジオエートを得ることができる。又オリゴエステルを添加に用いれば、溶液中残留ポリマーの減少をなくすることができるので長時間連続して解重合を行うことができ、解重合反応後の利用効率を著しく高めることができる。任意の段階で解重合を終了し、残留ポリマーを排出するに際しても必要ならば、エチレングリコールで例示できる化合物を追加添加することにより極めて容易に溶解排出できる

- 7 -

1、12-ジカルボン酸、トリアカン-1、13-ジカルボン酸、ノタブシン酸及びそれらのエステル、エテル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、イソブチル、第2級ブチル又は第3級ブチルエステルである。又解重合触媒は従来公知の解重合触媒が全て使用できる。例えば硝酸鉛、ホウ酸鉛等の鉛化合物、ジアルキルスズオキシド、炭酸鉛、硫酸鉛等の無機鉛化合物とアルカリ（アルカリ土類、アルミニウム）アルコキシドの複合触媒、アルミニウムアルコキシド、炭酸鉛を有するアルミニウム化合物、チタニウムアルコキシド等を例示することができる。これら解重合触媒の使用量は、通常原料使用したジカルボン酸に対して0.1~10重量%である。

又添加するエチレングリコールは通常工業的に得られるものでよく、解重合原料であるポリエステルに用いられるものと同一品種のものが好ましい。又オリゴエステルは後述のエチレングリコールとジカルボン酸又はその低級エステル

- 9 -

等々、本発明は述べた方法及効果を有するものである。

本発明の方法における効果の作用機構は詳しくは明らかでないが、エチレングリコール又は/及びオリゴエステルの添加により、残留ポリマーの低重合不均化が起つては粘度化し、攪拌、加熱が容易になると同時に従来考えられていたように、閉環解重合が必ずしも充分高分子量のポリエステルを必要とせず、はるかに低重合度のオリゴマーでも極めて容易に閉環解重合するためと思われる。又特に、エチレングリコールを用いた場合は、生成した環状エチレンジオエートが沸点のエチレングリコールに同伴されて容易に留出できるという効果も有するものと思われる。この環状二量体のような低分子状エステルでも解重合条件下で留出しない。

本発明において、原料として用いられる脂肪族ジカルボン酸及びそのエステルとしては、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ウンデカン酸、ドデカン酸、プラズル酸、ドデカン

- 8 -

酸、あるいはエチレンオキシドとカルボン酸の重縮合過程によつて得られるものでよく、平均2量体に相当する平均分子量以上のものでありかつ、添加により粘度化の効果を有するため平均20量体に相当する分子量以下のものが用いられる。重縮合度は、重縮合時の脱水量（脱低級アルコール量）又は脱エチレングリコール量によつて、あるいはオリゴエステルの水酸基価によつて容易に決定される。

本発明の実施方法は、ジカルボン酸もしくはそのエステル1モル当り、エチレングリコール（又はエチレンオキシド）1~2モルを用いて脱水又は脱アルコール及び脱エチレングリコールにより加熱重縮合して環状ポリエステルとする。ここで環状ポリエステル化は、通常触媒がなくても進行するが、反応を早めるために三酸化アンチモンに例示される重縮合触媒を用いてもよい。

重縮合は周知のように最終的に1~760 mmHgの圧力下200~250°Cの温度で行われる。重縮

- 10 -

合度は重合条件で決定されるが、二量体以上であれば任意の重合合度でよく本発明の目的を十分に達することができる。

解重合閉環反応は、解重合触媒を含んだ前記ポリエステルを0.1~5 mmHgの圧力下230~300℃の温度条件下で生成する環状エチレンジオエートを連続的に反応系外に溜出させることにより効果的に行える。環状エチレンジオエートの溜出に伴い残留物の粘度が上昇するから従来の段階でエチレングリコール又は/及び前記のオリゴエステルを添加する。これら化合物の添加方法は、粘度の上昇に伴い間歇的に行つてもよいし、より合理的には連続的に行つてもよい。いずれの場合も環状エチレンジオエートと共にエチレングリコールが溜出するが、エチレングリコールのみを添加する場合に最も多く、ついでオリゴエステルの場合は、重合合度に応じて減少する。溜出する二つの化合物は2倍分離するので容易に分離することができ、エチレングリコールは循環使用することができる。エチ

レングリコールのみを添加する場合、環状エチレンジオエートの溜出に伴い残留ポリマーが次第に少なくなるので、解重合を停止し再び原料ポリエステルを仕込むか、重合台から開始して解重合を再開すればよい。

又オリゴエステルを添加する場合は、系内の残留ポリマーを一定にすることができるので、極めて長時間に亘つて連続的に解重合反応を行うことができるが粘度が徐々に増えるため副反応のために残留ポリマーの品質が悪くなつたり、反応機中の保好点候のために解重合をその時点で停止して排出してもよい。又、解重合触媒は最初の仕込時のポリエステルに添加し、添加するグリコールあるいはオリゴエステルは、無添加で使用するもよいし、一部の触媒を仕込ポリエステルに添加し、一部の触媒を添加グリコールあるいはオリゴエステル中に添加して使用しても、どちらでも本発明の効果は同じである。

こうして溜出した製品成分を必要に応じて精留することにより、高純度の好ましい製品を得る

な環状エチレンジオエートを得ることができる。

このように本発明の方法によれば、事実上任意の粘度で解重合を連続長時間に亘つて行うことができ、駆動力の簡単な攪拌装置を使用して高収率かつ高純度の環状エチレンジオエートを得ることができる。

以下に実施例をあげ本発明の効果を更に詳しく説明するが本発明はこれらに限定されない。

実施例1

蒸留設備及びトルクメーターを付属した攪拌機を有する反応器中にブラシル酸メチル100g、エチレングリコール51gを入れて攪拌しながら常圧下180~230℃で3時間加熱し脱メチノールし、ついで20~10 mmHgの圧力下130~200℃で、エチレングリコールを蒸留により溜出させて、ポリエチレンブラシレートを作成した。ついでジブチルスズオキソド0.2gを加えて真空度を0.5 mmHgとして温度を徐々に上げたところ245℃から解重合閉環反応が起り環状エチレンブラシレートが溜出を始めた。30分後に約10g

溜出したところでトルクは3.5g・cm(回転数100 rpm)に達したのでエチレングリコールの添加を始めた。溜出した環状エチレンブラシレートとエチレングリコールは2倍分離するので下層のエチレングリコールを循環添加した。この操作を内温260~270℃、8時間行つた。この間に循環添加したエチレングリコールの量は60gであり、攪拌トルクは1.0~1.5 g・cm(回転数100 rpm)であつた。又、環状エチレンブラシレートの収量は93gで純度98.0%であつた。

比較例1

エチレングリコールの添加をしない場合は、実施例1と同じ様に重合台、解重合したところ1時間後16g溜出したところで、トルクは6g・cm以上(回転数100 rpm)になつたので攪拌を停止した。以後攪拌をしないまま内温260~270℃、8時間解重合を行つた結果得られた環状エチレンブラシレートは45.3gであつた。

実施例2

添加用オリゴマーの製造

蒸留設備及び攪拌機を付した反応器にドデカンニ酸 1 モルに対しエチレングリコール 2.2 モルを入れ 150 ~ 210 °C に 2 時間加熱して脱水し、ついで 210 ~ 230 °C で 1 時間加熱して脱エチレングリコール反応を行いオリゴマーを製造した。このオリゴマーの平均分子量は脱エチレングリコール及び水酸基価の測定から求めたところ約 500 であった。

解重合

前述のオリゴマー 50 g 及びラウリン酸第 1 スズ 0.25 g を蒸留設備及びトルクメーターを付した攪拌機及びオリゴエステル添加用導入管を有する反応器中に入れ 0.5 mm Hg の圧力下徐々に加熱したところ初め少量のエチレングリコールのみが溜出した後 240 °C から解重合が起り塊状エチレンドデカンジオエートが溜出した。約 1 時間後に 7.5 g 溜出したところでトルクが 3.5 kg·cm (回転数 100 rpm) になったのでオリゴマーの添加を開始した。トルクは次第に下がり 2 ~ 2.5 kg·cm になった。25 時間、260 ~ 270 °C の条件で

- 15 -

前述のオリゴマー 50 g 及びジブチルスズオキシド 0.1 g 及びラウリン酸第 1 スズ 0.1 g を蒸留設備及びトルクメーターを付した攪拌機及びオリゴエステル添加用導入管を有する反応器中に入れ 0.5 mm Hg の圧力下徐々に加熱したところ、少量のエチレングリコールのみが溜出した後、240 °C から解重合が起り塊状エチレンドデカンジオエートが溜出した。約 1 時間後に 7.3 g 溜出したところでトルクが 3.5 kg·cm (回転数 100 rpm) になったので前述のオリゴマーの添加を始めた。20 時間、260 ~ 270 °C の条件でオリゴマーを溜出速度に合わせて 600 g 添加し、塊状エチレンジオエート 590 g を得た。この間トルクは、2.0 ~ 2.8 kg·cm (回転数 100 rpm) であった。

実施例 4

添加用オリゴマーの製造

実施例 2 と同様な反応器を用いセバシン酸とエチレングリコールより実施例 2 と同様にしてオリゴマーを製造した。このオリゴマーの分子量は脱エチレングリコール量及び水酸基価の測

- 17 -

オリゴマーを 665 g 添加し塊状エチレンドデカンジオエート 664 g を得た。その時のトルクは 2.5 kg·cm (回転数 100 rpm) であった。

比較例 2

オリゴマーの添加をしない他は、実施例 2 と同様に解重合したところ、約 1.5 時間後塊状エチレンドデカンジオエートが約 10 g 溜出したところでトルクが 6 kg·cm 以上になったので攪拌が困難となり、解重合を停止した。

実施例 3

添加用オリゴマーの製造

蒸留設備及び攪拌機を付した反応器にドデカンニ酸 1 モルに対しエチレングリコール 2.2 モルを入れ 150 ~ 210 °C に 2 時間加熱して脱水し、ついで 210 ~ 230 °C で 1 時間加熱して脱エチレングリコール反応を行いオリゴマーを製造した。このオリゴマーの平均分子量は、脱エチレングリコール量及び水酸基価の測定から求めたところ約 1000 であった。

解重合

定から求めたところ約 500 であった。

解重合

前述のオリゴマー 50 g 及びラウリン酸第 1 スズ 0.2 g 及びジブチルスズオキシド 0.2 g を実施例 2 と同様反応器に入れ、実施例 2 と同様に解重合した。240 °C から塊状エチレンセバケートが溜出を始め約 1 時間後に約 10 g 溜出したところでトルクが 4 kg·cm になったので併記オリゴマーの添加を開始した。260 ~ 275 °C の条件でオリゴマーを溜出速度に合わせて 550 g 添加し、塊状エチレンセバケート 541 g を得た。この間トルクは 1.5 ~ 2.0 kg·cm (回転数 100 rpm) であった。

比較例 3

オリゴマーの添加をしない他は、実施例 4 と同様に解重合したところ、約 1.5 時間後に塊状エチレンセバケートが 12 g 溜出したところでトルクが 5.5 kg·cm 以上になったので攪拌が困難となり、解重合を停止した。

- 18 -

特開昭57-122078(6)

手続補正書(方式)

昭和56年5月8日

特許庁長官 島田 啓 樹 殿

1. 事件の表示

昭和56年特許願第 7279 号

2. 発明の名称

大環状エチレンジオエートの製造法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

東京都中央区日本橋本町4丁目1番地

日曹油化工業株式会社

代表者 稲 次 郎 二

4. 代理人

東京都千代田区大手町二丁目2番1号

日本曹達株式会社内

電話(245) 6234

(6286) 伊 藤 隆 之

同 所

(7125) 横 山 吉 英



- 1 -

5. 補正命令の日付

昭和56年4月28日(発送日)

6. 補正の対象

明細書

7. 補正の内容

明細書2頁10行目「3.詳細な説明」を「3.発明の詳細な説明」に補正する。

- 2 -